

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-522708

(P2003-522708A)

(43) 公表日 平成15年7月29日 (2003.7.29)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

テマート (参考)

C 0 3 B 20/00

C 0 3 B 20/00

G 2 G 0 4 3

E 2 G 0 5 9

F 4 G 0 1 4

K 4 G 0 5 9

C 0 3 C 15/00

C 0 3 C 15/00

E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-558517(P2001-558517)  
 (86) (22) 出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年7月16日 (2002.7.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 9 3 8 1  
 (87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 5 9 1 8 9  
 (87) 国際公開日 平成13年8月16日 (2001.8.16)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-29807 (P2000-29807)  
 (32) 優先日 平成12年2月7日 (2000.2.7)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (81) 指定国 EP (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E, T R), J P, K R, U S

(71) 出願人 東京エレクトロン株式会社  
 東京都港区赤坂5丁目3番6号  
 (72) 発明者 丸茂 吉典  
 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内  
 (72) 発明者 鈴木 要  
 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内  
 (72) 発明者 林 輝幸  
 山梨県韭崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体製造装置用の石英部材、半導体製造装置用石英部材の製造方法、熱処理装置、石英部材中の金属の分析方法

## (57) 【要約】

被処理基板の汚染を引き起こすことなく熱処理を行なうことのできる半導体製造装置用の石英管などの石英部材、そのような石英部材の製造方法、そのような石英部材を備えた熱処理装置、および石英部材中の金属の分析方法を提供する。石英試料片をフッ酸中に浸漬して所定の深さに位置する被分析層を露出させ、露出面にフッ酸や硝酸などの分解液を滴下して極薄い被分析層の厚さ分だけ分解させ、分解液を回収する。分解液を原子吸光分析法 (AAS) などにより定量分析して分解液中に含まれる金属量を測定する。分解前後の石英試料の厚さの差と滴下した分解液の面積とから分解した被分析層の体積を求め、これと分解液に含まれている金属量から被分析層の含有金属濃度、さらには被分析層の拡散係数を算出する。こうして求めた拡散係数を指標として金属原子の拡散しにくい石英材料を選定し、この石英材料で石英管などの半導体製造装置に用いる石英部材を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 拡散係数  $D$  が  $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下である金属拡散領域を深さ  $200 \mu\text{m}$  以上有する石英材料で形成されている半導体製造装置用の石英部材。

【請求項2】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程とを具備する。

【請求項3】 請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項4】 請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項5】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程とを具備する。

【請求項6】 請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項7】 請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項8】 請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程とを具備する。

【請求項9】 請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程とを具備する。

【請求項10】 請求項8に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項11】 請求項9に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項12】 請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記分離された分解物中の金属量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項13】 請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分析方法における前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程は、

原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項14】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $60\mu\text{g/g}$ 以下の水酸基を含有する。

【請求項15】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $1050^\circ\text{C}$ ないし $1500^\circ\text{C}$ で熱処理されている。

【請求項16】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $2.2016$ ないし $2.2027\text{ g/cm}^3$ の密度を有する。

【請求項17】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $5\text{ ng/g}$ 以下の銅含有率を有する。

【請求項18】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、電気溶融法によって形成されている。

【請求項19】 請求項1に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、石英ガラス炉心管に用いる。

【請求項20】 拡散係数 $D$ が $5.8\text{E}-10\text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を $200\mu\text{m}$ 以上具備するように石英材料を形成するステップと、前記形成された石英材料を管状に成形するステップとを有する半導体製造装置用石英部材の製造方法。

【請求項21】 請求項20に記載の半導体製造装置用石英部材の製造方法であって、

前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、  
石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、  
前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、  
前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、  
前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と  
を具備する。

【請求項22】 請求項20に記載の半導体製造装置用石英部材の製造方法であって、

前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、  
石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、  
前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、  
前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、  
前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、  
前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、  
前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程と  
を具備する。

【請求項23】 上下方向に伸びた円筒状の熱処理空間を画定する本体と、  
前記熱処理空間に配設され被処理基板を収容する石英管であって、拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を深さ $200 \mu\text{m}$ 以上有する石英材料で形成されているものと、  
前記石英管の外表面を加熱するヒータと、  
前記石英管内に気体を供給する気体供給系と、  
複数の被処理基板を互いに水平に保った状態で前記石英管内に出し入れ可能に保持する保持手段と  
を具備する熱処理装置。

【請求項24】 請求項23に記載の熱処理装置であって、  
前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、  
石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、  
前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、  
前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、  
前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と  
を具備する。

【請求項25】 請求項23に記載の熱処理装置であって、  
前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、  
石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、  
前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、  
前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、  
前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、  
前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、  
前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程と  
を具備する。

【請求項26】 拡散係数を求めるための石英部材中の金属の分析方法であって、  
石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、  
前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、  
前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、  
前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と  
を具備する。

【請求項27】 請求項26に記載の石英部材中の金属の分析方法であって

、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項28】 請求項26に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項29】 拡散係数を求めるための石英部材中の金属の分析方法であって、

石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、

前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、

前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程と

を具備する。

【請求項30】 請求項26に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項31】 請求項29に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項32】 請求項26に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と、  
を具備する。

【請求項33】 請求項29に記載の石英部材中の金属の分析方法であって

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と、  
を具備する。

【請求項34】 請求項32に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項35】 請求項33に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項36】 請求項26に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項37】 請求項29に記載の石英部材中の金属の分析方法であって、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、半導体製造装置用の石英部材、半導体製造装置用石英部材の製造方法、熱処理装置、石英部材中の金属の分析方法に係り、特に、シリコンウエハなどの半導体基板を熱処理する熱処理装置に好適な半導体製造装置用の石英部材、半導体製造装置用石英部材の製造方法、熱処理装置、石英部材中の金属の分析方法に関する。

## 【0002】

## 背景技術

半導体ウエハを熱処理する熱処理装置では、複数枚の半導体ウエハをほぼ水平に保持した状態で熱処理装置に收容し、熱処理装置内のヒータで加熱する構造となっている。図12は代表的な熱処理装置の概略構成を示す垂直断面図である。

## 【0003】

図12に示すように、複数枚の半導体ウエハ129が熱処理装置内に收容されている。熱処理装置内ではほぼ円筒形の石英管、すなわち石英ガラス炉心管124が配設されており、半導体ウエハ129はこれらをほぼ水平に保持するウエハポート128とともに前記石英ガラス炉心管124内に收容され、ほぼ真真空に保たれた状態で、石英ガラス炉心管124を包囲するように配設されたヒータ122からの熱で加熱処理される。

## 【0004】

なお、同図で、炉蓋127は、ウエハポート128ごと半導体ウエハ129を石英ガラス炉心管124に出し入れするための蓋であり、回転テーブル126は、熱処理中に回転してウエハポート128の半導体ウエハ129の処理均一性を向上するためのものである。また、反射板125、均熱管123は、熱処理装置内の温度分布をより均一にするため配設され、断熱材121は、熱処理装置内の熱を保つためほぼ全体を覆うように配設される。

## 【0005】

ところで、ヒータ122には銅等の金属原子が含有されており、加熱の際にヒ

ータ122から金属原子が拡散し石英ガラス炉心管124の表面に付着する。石英ガラス炉心管124表面に付着した金属原子は石英ガラス炉心管124をその厚さ(深さ)方向に拡散し、石英ガラス炉心管124の内部に到達し、ひいては石英ガラス炉心管124の内側の空間にまで進入して熱処理中の半導体ウエハ129に付着することによりいわゆるコンタミネーションとなって半導体ウエハ129の不良発生の原因となる。

【0006】

ここで、石英ガラス炉心管124の物性や組成が前記金属の拡散、汚染と関係があると考えられるため、石英ガラス炉心管124を形成する石英材料の物性や組成を管理する必要がある。特に、石英ガラス中を金属原子が拡散するときの拡散係数が汚染物質の移動速度を把握する上での指標となるため、この拡散係数を正確に把握することが重要である。

【0007】

しかし、石英ガラス炉心管を製造するメーカーから提供される、石英ガラス炉心管を構成する石英材料についての拡散係数データは各メーカーごとにばらつきが大きく、比較するメーカー同士の間では最大 $10^6$ 倍程度もの差が見られる。そのため、製品である石英ガラス炉心管の品質をメーカー側から提供された拡散係数データで一律に判断することは現実的でないという問題がある。

【0008】

また、従来の方法で測定された石英ガラス炉心管の拡散係数はSIMS法(二次イオン質量分析法)や光学的方法によるが、SIMS法では、検出下限が $4.8 \mu\text{g/g}$ と極めて粗くかつ分析領域(深さ)も $200 \mu\text{m}$ 程度と小さくて、測定能力が低く、さらに、測定精度が低い、設備投資が大きい、測定一回毎のコストが高い、などの問題がある。

【0009】

一方、光学的方法では深さ分解能が $500 \mu\text{m}$ と厚すぎ、検出下限も $10 \text{ ng/g}$ 程度であり、測定能力、測定精度ともに十分満足できるものではなかった。

【0010】

発明の開示

本発明は上記従来の問題点を解決するためになされた発明である。すなわち、本発明は、被処理基板の汚染を引き起こすことなく熱処理を行なうことのできる半導体製造装置用の石英管などの石英部材、そのような石英部材の製造方法、そのような石英部材を備えた熱処理装置、および石英部材中の金属の分析方法を提供することを目的とする。

【0011】

上記の目的を達成するため、本発明に係る半導体製造装置用の石英部材は、拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である金属拡散領域を深さ $200 \mu\text{m}$ 以上有する石英材料で形成されていることを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係る半導体製造装置用石英部材の製造方法は、拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を $200 \mu\text{m}$ 以上具備するように石英材料を形成するステップと、前記形成された石英材料を管状に成形するステップとを有することを特徴とする。

【0013】

また、本発明に係る熱処理装置は、上下方向に伸びた円筒状の熱処理空間を画定する本体と、前記熱処理空間に配設され被処理基板を収容する石英管であって、拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を深さ $200 \mu\text{m}$ 以上有する石英材料で形成されているものと、前記石英管の外表面を加熱するヒータと、前記石英管内に気体を供給する気体供給系と、複数の被処理基板を互いに水平に保った状態で前記石英管内に出し入れ可能に保持する保持手段とを具備することを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係る石英部材中の金属の分析方法は、拡散係数を求めるための石英部材中の金属の分析方法であって、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程とを具備することを特徴とする。

## 【 0 0 1 5 】

また、本発明に係る石英部材中の金属の分析方法は、拡散係数を求めるための石英部材中の金属の分析方法であって、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程とを具備することを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

本発明では、石英試料の表面を薄い被分析層に分け、被分析層毎に化学的に分析する方法を用いて石英材料の品質を分析するので、高精度の分析結果が得られ、信頼性の高い拡散係数を求めることができる。これにより、拡散係数が小さい材料を用いて半導体製造装置に用いる石英部材を製造するので、半導体ウエハを汚染することなく熱処理し得る半導体製造装置に用いる石英部材を得ることができる。

## 【 0 0 1 7 】

発明を実施するための最良の形態

本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程とを具備する。

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項2において、前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被

分析層の体積が求められる。

【 0 0 1 9 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項2において、前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程とを具備する。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項2において、前記分析方法における前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項5において、前記分析方法における前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項2において、前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と、前記被分

析層が分解されて含有される分解液を回収する工程とを具備する。

【 0 0 2 4 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項5において、前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程は、前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と、前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と具備する。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項8または9において、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【 0 0 2 6 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項2において、前記分析方法における前記分離された分解物中の金属量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項5において、前記分析方法における前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【 0 0 2 8 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、 $60\mu\text{g/g}$ 以下の水酸基を含有する。

【 0 0 2 9 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、 $1050^{\circ}\text{C}$ ないし $1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理されている。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、2.2016

ないし  $2.2027 \text{ g/cm}^3$  の密度を有する。

【0031】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、 $5 \text{ ng/g}$  以下の銅含有率を有する。

【0032】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、電気熔融法によって形成されている。

【0033】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項1において、石英ガラス炉心管に用いる。

【0034】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項20において、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程とを具備する。

【0035】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項20において、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程とを具備する。

【0036】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項23において、前記拡散係

数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、前記分離された分解物中の金属量进行分析する工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程とを具備する。

【 0 0 3 7 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項23において、前記拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、前記分離された分解物中の金属量进行分析する第3の工程と、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向の拡散金属濃度分布を求める第6の工程とを具備する。

【 0 0 3 8 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項26において、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項26において、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項26において、前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。



## 【0041】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項29において、前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

## 【0042】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項26において、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と、前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程とを具備する。

## 【0043】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項29において、前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程は、前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と、前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程とを具備する。

## 【0044】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項32または33において、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

## 【0045】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項26において、前記分離された分解物中の金属量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

## 【0046】

また、本発明の好ましい実施の形態として、請求項29において、前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

## 【0047】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 4 8 】

( 第 1 の実施の形態 )

図 1 は一実施形態に係る分析方法のフローを示したフローチャートであり、図 2 は同方法を実施する様子を模式的に示した図である。

【 0 0 4 9 】

本実施形態に係る分析方法を実施するにあたり、まず例えば矩形または正方形の試料片 2 1 を用意し、この試料片 2 1 を表面処理液、例えばフッ酸 ( H F ) 中に浸漬して試料片 2 1 の表面をエッチングする。このエッチングされた表面を被分析層の表面とする。例えば試料片 2 1 の表面から深さ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の層の表面を露出させる ( ステップ 1 1 ) 。このときにエッチングする層の厚さは使用するフッ酸などの処理液の濃度やエッチングを行なう時間、温度などの条件を適宜調節することにより制御できる。また、フッ酸は液体、気体 ( 蒸気 ) いずれを用いてもよい。

【 0 0 5 0 】

次にフッ酸中から試料片 2 1 を取り出し、洗浄して乾燥させた後、試料片 2 1 の厚さを測定する ( ステップ 1 2 ) 。この厚さ測定にはマイクロメーターや電磁波を用いた各種既知の測定方法を用いればよい。このときの厚さを例えば  $d_n$  として記録しておく。

【 0 0 5 1 】

次に、試料片 2 1 の片面に分解液 2 2 として、例えばフッ酸と硝酸との混合液を滴下する ( ステップ 1 3 ) 。このときの分解液 2 2 はフッ酸単独でもよく、フッ酸と他の酸、例えば硝酸、塩酸、硫酸等の 1 または 2 以上を混合したものでもよく、フッ酸と過酸化水素とを混合したもの、フッ酸と過酸化水素と他の酸、例えば硝酸、塩酸、硫酸等の 1 または 2 以上を混合したものでもよい。

【 0 0 5 2 】

石英中の金属原子の分解液 2 2 への溶け出しやすさの点を考慮するとフッ酸と硝酸との混合液を用いるのが好ましい。

【 0 0 5 3 】

分解液22の組成や濃度、混合液中の混合比率などは例えば試料片21の石英の表面を30分程度で10 $\mu$ mずつ分解していくのに適切な値に調節するのが好ましい。

【0054】

分解液22を滴下したら、そのまま適当な温度で保持し、石英試料片21表面を極く薄い層、例えば厚さが10 $\mu$ m程度の層だけ分解させる（ステップ14）。

【0055】

このとき、分解液22は分解液22自身の表面張力により試料片21上に保持されるので蓋や容器などは不要である。そのため、この分解時に分解液22が容器に付着した物質により汚染されたり、蓋に付着して分解液22の量変動することがない。なお、分解液22が広がる面積Sを測定するか、あらかじめ面積が既知の面積Sの範囲に分解液22が広がるようにして保持する。

【0056】

この分解液22を保持するときの時間や条件は設計事項であるが、例えば30分程度で石英表面が10 $\mu$ m程度分解されるように調節するのが好ましい。

【0057】

次いで所定時間が経過して分解が終了したら、分解液22を回収する（ステップ15）。

【0058】

このようにして得られた分解液22を定量分析装置にかけて、分解液22中に含まれる金属、例えば銅の含有量を分析する（ステップ16）。このときに用いる定量分析装置はどのような装置を用いてもよいが、代表的には、例えば原子吸光（AAS）分析装置やICP-AES（誘導結合プラズマ原子発光分析）装置、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析）装置等を用いることができる。このときに得た金属量を例えばCnとして記録する。

【0059】

次に、前記ステップ14で表面を分解した石英試料片21の厚さを前記ステップ12と同様の方法により測定する（ステップ17）。このときの試料片21の

厚さを  $d_{n+1}$  として記録する。

【 0 0 6 0 】

次に、以上のようにして求めたデータから前記被分析層の金属濃度を算出する。すなわち、ステップ12で求めた試料片21の厚さ  $d_n$  とステップ17で求めた試料片21の厚さ  $d_{n+1}$  とから被分析層の厚さが求められ、それにステップ14で求めた面積  $S$  を積算することにより被分析層の体積  $V_n$  が求められる。この体積  $V_n$  中にステップ16で求めた量  $C_n$  の金属が含まれているので、被分析層中に含まれる金属濃度は  $C_n / V_n$  で与えられる。

【 0 0 6 1 】

この金属濃度が与えられると、この被分析層の拡散係数  $D$  は、F i c k の第2法則、 $\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial X^2$  から、 $\ln C = -X^2 / 4 D t + A$  として与えられる。(式中、 $C$  : 深さ  $X$  での金属濃度 [atoms/cm<sup>3</sup>] ,  $D$  : 拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s] ,  $X$  : 深さ [cm] ,  $t$  : 拡散時間 [s] ,  $A$  : 定数) これを解き拡散係数  $D$  を算出する(ステップ18)。得られた拡散係数は  $D_n$  として記録する(ステップ19)。

【 0 0 6 2 】

次いで、さらに内側の層についても被分析層として定量分析する必要があるかを判断する(ステップ20)。さらに定量分析する必要がある場合には、ステップ11に戻り、さらにフッ酸を用いて内側の層についても上記と同様にステップ11から19の操作を繰り返して拡散係数  $D_{n+1}$  を求める。

【 0 0 6 3 】

以下同様にステップ11から20の操作を繰り返すことにより、石英試料片21の外側から内側に向けて約10  $\mu$ m程度の厚さを薄い被分析層としながら、それぞれの拡散係数  $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n, D_{n+1}, D_{n+2}, \dots, D_1$  を求めて記録していき、最も内側の被分析層の定量分析が終了した時点で全ての分析操作を終了する。

【 0 0 6 4 】

以上説明したように、本実施形態に係る分析方法によれば、フッ酸を用いて所望の深さにある被分析層の表面を露出させてから当該被分析層の金属含有量を分

析するので、石英試料片21の任意の深さの金属含有量、ひいては任意の層の拡散係数を分析することができる。

【0065】

また、分解液22を用いて被分析層を分解して定量分析するので、非常に薄い被分析層についての分析ができる。

【0066】

さらに、分解液22は分解液22自身の表面張力で試料片21上に保持されるので、分解時に汚染物が分解液22中に混入するおそれが非常に低い。

【0067】

また、分解液22という液状で分析するので、試料片21の形状についての自由度が大きい。

【0068】

(実施例)

以下、本発明の実施例について説明する。

【0069】

分析実験用測定試料として、縦×横×厚さ＝20mm×20mm×4mmの分析用石英試料片を調製した。銅原子が石英試料内部を拡散された状態を調べるため、この試料片の片面に濃度10 $\mu$ g/gのイオン化した銅の溶液を塗布し、大気圧下で1050℃に保ち、この状態で24時間加熱させ、銅原子を拡散させた。

【0070】

次いで、試料片の表面を洗浄した後この試料片をフッ酸中に浸漬させ、最外層を10 $\mu$ m程度エッチングして分析が必要な被分析層の表面を露出させた。

【0071】

次に、この試料片の厚さd1を求めた後、分解液として25%フッ酸と0.1規定硝酸との混合液を調整し、前記試料片上に滴下した。この状態で分解液自身の表面張力で分解液を試料片表面上に保持させ、被分析層を分解させた。約30分程度分解した後分解液を回収し、銅を含むと考えられる分解液を得た。

【0072】

この回収した分解液を原子吸光分析装置 ( A A S ) にかけ、分解液に含まれる銅の定量分析を行なって銅の含有量を得た。

【 0 0 7 3 】

一方、分解液で分解した後の試料片の厚さを測定して厚さ  $d_2$  の値を得た。

【 0 0 7 4 】

先に測定して求めた厚さ  $d_1$  と後に測定して得た厚さ  $d_2$  とを差し引きして被分析層の厚さが得られた。

【 0 0 7 5 】

以上により、分解された層の拡散係数が算出可能となった。また、その後のさらなる実験により、本発明の分析方法で分析する場合の深さ分解能は約  $10 \mu m$  程度であり、石英試料中に含有される金属の検出下限は  $2.8 ng/g$  であると確認された。

【 0 0 7 6 】

(再現性検証実験)

本発明に係る分析方法について再現性を検証する実験を行なった。

【 0 0 7 7 】

上記実施例と同じ方法により試験片を2個作成し、銅の溶液を塗布して強制汚染サンプルを2個調整し、これらのサンプルについて上記実施例と同じ操作を行なって銅の拡散状態 (銅濃度) を調べた。結果を図5のグラフに示す。グラフの横軸は石英試料の表面からの距離 (深さ) を表し、縦軸は含有される銅の濃度を表している。このグラフから明らかなように、二つのサンプルのデータは非常に近似しており、高い再現性を備えていることを示している。

【 0 0 7 8 】

(クロスコンタミネーション検証実験)

次に本発明の分析方法についてクロスコンタミネーションの検証実験を行なった。これを図6A、Bを参照して説明する。実験方法としては上記実施例で調整したのと同じサンプル (強制汚染サンプル61) と、銅溶液を塗布しない石英試料そのままのサンプル (バルク材62) とを調製した。そして、これら二つのサンプル61、62を、同じ処理空間63に収容し、この処理空間63を50%フ

ッ酸環境下に保って、一定時間この状態を保持した。

【 0 0 7 9 】

強制汚染サンプル 6 1 の各被分析層の銅濃度とともに、バルク材 6 2 の各被分析層の銅濃度を分析し、バルク材 6 2 への影響を調べた。ここで、各分析層の銅濃度の分析は、上記の実施例と同様にして各分析層について行い、銅濃度は、分解液についての銅濃度として捉えた。その結果を図 6 B に示す。

【 0 0 8 0 】

図 6 B に示すように、バルク材 6 2 の銅汚染はほとんどなく、その影響はほとんど見られなかった。すなわち、分解液中に溶け出した銅は、再び試料中に拡散することではなく、各被分析層についての分析された銅の量は、極めて正確に実際の銅拡散状態を反映していることが示された。

【 0 0 8 1 】

以上述べた本発明に係る分析方法を従来の分析法と比較して図 7 に示す。図 7 に示すように、本発明は、検出下限、分解領域（深さ）、クロスコンタミネーション、および再現性の点で従来法には見られない優れた点を備えていることが確認された。

【 0 0 8 2 】

したがって、本発明によれば、高精度の分析方法で信頼性の高い拡散係数を求め、この拡散係数で石英材料の品質を選定することができるので、実際に金属原子が拡散しにくい石英管を得ることが可能になる。

【 0 0 8 3 】

すなわち、石英試料の表面を薄い被分析層に分け、被分析層毎に化学的に分析するので、高精度の分析結果が得られ、信頼性の高い拡散係数を求めることができる。

【 0 0 8 4 】

また、同一試料を外側から内側に向って隣接する多数の層状に区切り、各層ごとに化学的に分析するので金属原子の拡散の様子を詳細に検証することができ、それにより高精度の拡散係数を求めることができる。

【 0 0 8 5 】

さらに、酸処理による化学的な方法で被分析層を露出させたり、分解液により石英試料のごく表面のみを分解して分析するので、任意の深さの非常に薄い被分析層単位で分析することができ、石英試料中の拡散係数の分布を厚さ方向に分析することができる。

【 0 0 8 6 】

さらに、分解液は分解液自身の表面張力により保持させるので容器などからの汚染物の混入を最小限に抑えることができ、高精度の分析ができる。

【 0 0 8 7 】

なお、図 8 に製法による石英の分類とその特性差異を示す。図 8 に示すように、電気熔融法により製造される石英は、OH 量、金属量ともに少なく、半導体製造装置に用いる材料としては最も適していると考えられる。

【 0 0 8 8 】

( 第 2 の実施の形態 )

図 3 は、図 1 に示したものと異なる実施形態に係る分析方法のフローを示すフローチャートであり、図 4 は同方法を実施する様子を模式的に示す図である。本実施の形態は、図 1 に示した実施の形態における被分析層の体積算出方法を別の方法に変え、かつ、被分析層と分解液との接触を分解液の滴下によらず分解液を収容した容器の中で行うようにしたものである。

【 0 0 8 9 】

本実施形態に係る分析方法を実施するにあたり、まず例えば矩形または正方形の試料片 4 1 を用意し、この試料片 4 1 を表面処理液、例えばフッ酸 (HF) 中に浸漬して試料片 4 1 の表面をエッチングする。このエッチングされた表面を被分析層の表面とする。例えば試料片 4 1 の表面から深さ  $10\ \mu\text{m}$  の層の表面を露出させる (ステップ 3 1)。このときにエッチングする層の厚さは使用するフッ酸などの処理液の濃度やエッチングを行なう時間、温度などの条件を適宜調節することにより制御できる。また、フッ酸は液体、気体 (蒸気) いずれを用いてもよい。以上は、第 1 の実施の形態と同じである。

【 0 0 9 0 】

次にフッ酸中から試料片 4 1 を取り出し、洗浄して乾燥させた後、試料片 4 1



の重量を重量測定機44で測定する(ステップ32)。この重量測定には、各種既知の測定方法を用いればよい。このときの重量を例えば $w_n$ として記録しておく。

#### 【0091】

次に、試料片41を分解液42例えばフッ酸と硝酸との混合液が収容された容器43に入れ、試料片41の一面が分解液と接触するようにする(ステップ33)。このときの分解液42はフッ酸単独でもよく、フッ酸と他の酸、例えば硝酸、塩酸、硫酸等の1または2以上を混合したものでもよく、フッ酸と過酸化水素とを混合したもの、フッ酸と過酸化水素と他の酸、例えば硝酸、塩酸、硫酸等の1または2以上を混合したものでもよい。

#### 【0092】

石英中の金属原子の分解液42への溶け出しやすさの点を考慮するとフッ酸と硝酸との混合液を用いるのが好ましい。

#### 【0093】

分解液42の組成や濃度、混合液中の混合比率などは例えば試料片41の石英の表面を30分程度で10 $\mu$ mずつ分解していくのに適切な値に調節するのが好ましい。

#### 【0094】

分解液42と試料片41とを接触させたら、そのまま適当な温度で保ち、石英試料片41表面を極く薄い層、例えば厚さが10 $\mu$ m程度の層だけ分解させる。

#### 【0095】

この分解液42を保つときの時間や条件は設計事項であるが、例えば30分程度で石英表面が10 $\mu$ m程度分解されるように調節するのが好ましい。

#### 【0096】

次いで所定時間が経過して分解が終了したら、分解液22を回収容器45に回収する(ステップ34)。

#### 【0097】

このようにして得られた分解液42を定量分析装置にかけて、分解液42中に含まれる金属、例えば銅の含有量を分析する(ステップ35)。このときに用い

る定量分析装置はどのような装置を用いてもよいが、代表的には例えば原子吸光 (AAS) 分析装置や ICP-AES (誘導結合プラズマ原子発光分析) 装置、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析) 装置等を用いることができる。このときに得た金属量を例えば  $C_n$  として記録する。

【 0 0 9 8 】

次に、前記ステップ 33 で表面を分解した石英試料片 41 の重量を前記ステップ 32 と同様の方法により測定する (ステップ 36)。このときの試料片 41 の重量を  $w_{n+1}$  として記録する。

【 0 0 9 9 】

次に、以上のようにして求めたデータから前記被分析層の金属濃度を算出する。すなわち、ステップ 32 で求めた試料片 41 の重量  $w_n$  とステップ 36 で求めた試料片 41 の重量  $w_{n+1}$  とから被分析層の重量がその差として求められ、これとあらかじめ測定された試料片 41 の比重とを用いて被分析層の体積  $V_n$  が求められる。なお、この求められた体積とあらかじめ測定された被分析層面の面積  $S$  とからその厚さも算出される (ステップ 37)。この算出された厚さは、試料片 41 の被分析層の深さ方向位置を示すために用いられる。体積  $V_n$  中にステップ 35 で求められた量  $C_n$  の金属が含まれているので、被分析層中に含まれる金属濃度は  $C_n / V_n$  で与えられる。

【 0 1 0 0 】

この金属濃度が与えられると、この被分析層の拡散係数  $D$  は、Fick の第 2 法則、 $\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial X^2$  から、 $\ln C = -X^2 / 4Dt + A$  として与えられる。(式中、 $C$  : 深さ  $X$  での金属濃度 [atoms/cm<sup>3</sup>] ,  $D$  : 拡散係数 [cm<sup>2</sup>/s] ,  $X$  : 深さ [cm] ,  $t$  : 拡散時間 [s] ,  $A$  : 定数) これを解き拡散係数  $D$  を算出する (ステップ 38)。得られた拡散係数は  $D_n$  として記録する (ステップ 39)。

【 0 1 0 1 】

次いで、さらに内側の層についても被分析層として定量分析する必要があるかを判断する (ステップ 40)。さらに定量分析する必要がある場合には、ステップ 31 に戻り、さらにフッ酸を用いて内側の層についても上記と同様にステ

ップ31から39の操作を繰り返して拡散係数 $D_{n+1}$ を求める。

【0102】

以下同様にステップ31から40の操作を繰り返すことにより、石英試料片41の外側から内側に向けて約 $10\mu\text{m}$ 程度の厚さを薄い被分析層としながら、それぞれの拡散係数 $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n, D_{n+1}, D_{n+2}, \dots, D_i$ を求めて記録していき、最も内側の被分析層の定量分析が終了した時点で全ての分析操作を終了する。

【0103】

以上説明した第2の実施形態においても、フッ酸を用いて所望の深さにある被分析層の表面を露出させてから当該被分析層の金属含有量を分析するので、石英試料片41の任意の深さの金属含有量、ひいては任意の層の拡散係数を分析することができる。

【0104】

また、分解液42を用いて被分析層を分解して定量分析するので、非常に薄い被分析層についての分析ができる。

【0105】

なお、本発明は上記実施形態や実施例に記載された範囲に限定されない。例えば、上記実施形態、実施例では石英中に含有される銅の濃度や拡散係数を分析する場合を例にして説明したが、銅以外の金属についても同様に適用できる。

【0106】

また、上記実施形態では、石英試料片21、41の外側から内側に向けて被分析層を多段層に分け、各被分析層について順次定量分析する場合について説明したが、定量分析する被分析層は一層のみでもよく、石英試料片21、41の最外部から分析可能なすべての層について定量分析してもよく、特定の深さのいくつかの被分析層についてのみ定量分析することも可能である。

【0107】

(第3の実施の形態)

次に本発明の第3の実施形態について説明する。なお、本実施形態以降の実施形態のうち、先行する実施形態と重複する内容については説明を省略する。

## 【 0 1 0 8 】

本実施形態では、上記第1または第2の実施形態で説明した分析方法を用いて得た拡散係数が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である金属拡散領域を深さ方向に $200 \mu\text{m}$ 以上有する石英材料を用いて石英管を製造した。

## 【 0 1 0 9 】

図9および図10は本実施形態に係る石英管の製造工程の流れを示すフローチャートである。

## 【 0 1 1 0 】

本実施形態に係る石英管の製造方法を実施するには、まず最初に石英材料の選定を行なう（ステップ91）。このときに石英材料を選定する基準となるのは、拡散係数が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である金属拡散領域を深さ方向に $200 \mu\text{m}$ 以上有する材料であるか否かである。

## 【 0 1 1 1 】

ここで、拡散係数が上記範囲のものを選定する理由は、拡散係数がこの範囲外になると、短時間で金属原子が石英を透過して処理しているウェハに転写し、いわゆるコンタミネーションとして不良発生を引き起こすという弊害を生じるからである。

## 【 0 1 1 2 】

また、石英材料の品質を判断する指標であって拡散係数以外のものとして、水酸基含有率が挙げられる。具体的には、水酸基含有率が $60 \mu\text{g/g}$ 以下の石英材料を用いるのが好ましい。

## 【 0 1 1 3 】

ここで、水酸基含有率の好ましい範囲を上記範囲に限定したのは、水酸基含有率が上記範囲外になると、石英材料中の金属拡散係数が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である領域が深さ $200 \mu\text{m}$ に満たなくなり、短時間で金属原子が石英を透過して処理しているウェハに転写し、いわゆるコンタミネーションとして不良発生を引き起こすという弊害を生じるからである。

## 【 0 1 1 4 】

これは、石英材料中の水酸基の数と石英材料の拡散係数との関係は、水酸基の

数が増えると拡散係数が大きくなる、すなわち、小さな拡散係数である深さ方向の領域が浅くなると考えられるためである。

【 0 1 1 5 】

その裏付けとして、図8に示したように、金属原子が比較的拡散し難いと確認されている電気熔融法で製造した石英ではOH量が低く、金属原子が比較的拡散しやすいと確認されている火炎熔融法で製造した石英ではOH量が高い。

【 0 1 1 6 】

したがって、火炎熔融法で製造した石英材料に比較すると、電気熔融法で製造した石英材料を用いて石英管を製造するのが好ましい。

【 0 1 1 7 】

さらに拡散係数以外の別の指標として、石英材料の密度が挙げられる。具体的には密度が2.2016 g/cm<sup>3</sup>から2.2027 g/cm<sup>3</sup>の石英材料を用いるのが好ましい。

【 0 1 1 8 】

ここで、密度の好ましい範囲を上記範囲に限定したのは、密度が上記範囲外になると、石英材料中の金属拡散係数が $5.8 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s以下である領域が深さ200 μmに満たなくなり、短時間で金属原子が石英を透過して処理しているウェハに転写し、いわゆるコンタミネーションとして不良発生を引き起こすという弊害を生じるからである。

【 0 1 1 9 】

これは石英材料の密度と石英材料中の拡散係数との関係は、密度が上記領域外となると拡散係数が大きくなる、すなわち、小さな拡散係数である深さ方向の領域が浅くなると考えられるためである。

【 0 1 2 0 】

さらに拡散係数以外の他の指標として、石英材料の銅含有率が挙げられる。具体的には銅含有率が5 ng/g以下の石英材料を用いるのが好ましい。

【 0 1 2 1 】

ここで、銅含有率の好ましい範囲を上記範囲に限定したのは、銅含有率が上記範囲外になると、石英材料中の金属拡散係数が $5.8 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s以下である

領域が深さ200 $\mu$ mに満たなくなり、短時間で金属原子が石英を透過して処理しているウェハに転写し、いわゆるコンタミネーションとして不良発生を引き起こすという弊害を生じるからである。

#### 【0122】

これは、石英材料中の銅含有量と石英材料の拡散係数との関係は、銅含有量が増加すると拡散係数が大きくなる、すなわち、小さな拡散係数である深さ方向の領域が浅くなると考えられるためである。

#### 【0123】

こうして選定した石英材料を用いて、概略形状901のように石英管を製造するのに必要な長さに切断した後、洗浄する（ステップ92）。この洗浄は、次の加工の前に石英材料を含むすべての素材についてフッ酸と純水とを用いて行なう。例えば、5%のフッ酸を用いて10分以上洗浄した後、純水で洗浄する。

#### 【0124】

次に清浄な雰囲気の中で風乾し（ステップ93）、次いで旋盤を用いて、概略形状902のように一端側を半球状に成形しながら塞いで丸封する（ステップ94）。同様に旋盤を用いて回転させながら解放端側を半径方向外側に広げてフランジを形成する（ステップ95）。

#### 【0125】

さらに石英管内部に気体を供給するための枝管を溶接して取り付け（ステップ96）、概略形状903のようにする。そして、アニーリングすることにより溶接時に生じた歪みを解消させる（ステップ97）。このアニーリングは、例えば1050℃から1200℃で30分から240分行なう。

#### 【0126】

次いでフッ酸で洗浄した後に純水で洗浄する（ステップ98）。この洗浄は、例えば、5%のフッ酸を用いて10分以上洗浄した後、純水で洗浄する。そして、例えば清浄な雰囲気の中で風乾して乾燥させる（ステップ99）。

#### 【0127】

次にステップ95で形成したフランジ部分を擦り機904で研磨し（ステップ101）、そのあと洗浄する（ステップ102）。この洗浄は、例えば5%フッ

酸を用いて10分以上洗浄した後純水で洗浄する。しかる後に清浄な雰囲気の室内で風乾して乾燥させる（ステップ103）。

【0128】

次いで得られた石英管をバーナーであぶってファイヤリングする（ステップ104）。このときのファイヤリング温度は拡散係数以外の別の指標として挙げられる。具体的にはファイヤリング温度は1050℃から1500℃で行なうが好ましい。

【0129】

ここで、ファイヤリング温度の好ましい範囲を上記範囲に限定したのは、ファイヤリング温度が上記範囲外になると、石英材料中の金属拡散係数が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である領域が深さ200  $\mu\text{m}$ に満たなくなり、短時間で金属原子が石英を透過して処理しているウェハに転写し、いわゆるコンタミネーションとして不良発生を引き起こすという弊害を生じるからである。

【0130】

これは、ファイヤリング温度と石英材料の拡散係数との関係は、ファイヤリング温度が上記以外になると拡散係数が大きくなる、すなわち、小さな拡散係数である深さ方向の領域が浅くなると考えられるためである。

【0131】

次に、再びアニーリングして歪みを解消させる（ステップ105）。このアニーリングは、例えば1050℃から1200℃で30分から240分行なう。

【0132】

次いでフッ酸で洗浄した後に純水で洗浄する（ステップ106）。この洗浄は、例えば、5%のフッ酸を用いて10分以上洗浄した後、純水で洗浄する。そして、例えば清浄な雰囲気 of 室内で風乾して乾燥させる（ステップ107）。

【0133】

こうして製造された石英管はさらに検査されて（ステップ108）、最終的に完成品となる。

【0134】

本実施形態の製造方法によれば、材料の選定の段階で第1または第2の実施形

態に示した分析方法で正確に拡散係数を求め、この拡散係数に基づいて適正な物性を備えた石英材料を選定し、この選定された石英材料を用いて石英管を製造するので、金属原子によるコンタミネーションを引き起こすことなくシリコンウエハを熱処理できる石英管を製造することが可能になる。

【 0 1 3 5 】

( 第 4 の実施の形態 )

以下に、本発明の第 4 の実施形態を図面に基づいて説明する。

【 0 1 3 6 】

図 1 1 は熱処理装置の全体構成を示す図である。図 1 1 において、1 は被処理体である半導体ウエハを高温下で処理するための縦型の処理炉で、この処理炉 1 は中央部に円形の開口部 2 a を有する水平のベースプレート 2 を備えている。このベースプレート 2 の開口部 2 a には下端が開口しかつその開口端にフランジ部 3 a を有する縦長円筒状の処理管としての石英管 3 が挿通され、この石英管 3 のフランジ部 3 a の周縁部がベースプレート 2 にマニホールド 4 を介して取外可能に取付けられている。また、石英管 3 の下側部には処理ガスを導入する導入管部 3 b や処理ガスを排出する図示しない排出管部が一体に形成されている。

【 0 1 3 7 】

前記石英管 3 の周縁部には石英管 3 内を加熱するヒータ 5 が設けられ、このヒータ 5 と石英管 3 との間にはヒータ 5 による加熱を均一にするための均熱管 6 が石英管 3 を覆うようにして石英管 3 と同心円状に設けられている。前記ヒータ 5 は例えば鉄 ( F e ) 、クロム ( C r ) 及びアルミニウム ( A l ) の合金等からなる抵抗発熱線 5 a をコイル状に巻いてなり、その外側及び上方にはこれを覆うように断熱材 7 が設けられ、この断熱材 7 の外側は図示しないアウターシェルで覆われている。なお、前記抵抗発熱線 5 a としては、ニケイ化モリブデン ( M o S i ) 又はカンタル ( 商品名 ) 等からなるものも適用可能である。

【 0 1 3 8 】

ヒータ 5 は高さ方向に複数 ( 例えば 3 ~ 5 ) のゾーンに分割されると共に、各ゾーンに温度センサ 8 が配設され、それぞれのゾーンが独立して温度制御されるようになっている。前記ヒータ 5 、断熱材 7 及びアウターシェルは前記ベースプ



レート2上に支持されている。前記均熱管6は耐熱性を有する材料、例えば炭化ケイ素(SiC)により下端が開口した縦長円筒状に形成され、その下端部が前記ベースプレート2上に円環状の断熱支持体9を介して支持されている。

【0139】

前記石英管3の下方にはその下端開口を開閉する蓋体50が配置され、この蓋体50上には多数枚の半導体ウエハを水平状態で上下方向に間隔をおいて多段に支持するウエハポート51が保温筒52を介して載置されている。前記蓋体50は石英管3内への前記ウエハポート51の搬入及び搬出を行うとともに蓋体50の開閉を行う昇降機構53に連結されている。

【0140】

次に、以上のように構成された熱処理装置の作用を述べる。あらかじめ処理炉1の石英管3内はヒータ5により所定の温度に加熱されているとともに、窒素ガスによりガスバージされている。この状態において、蓋体50を開け、半導体ウエハを支持したウエハポート51を保温筒52とともに蓋体50の上昇移動により石英管3内に装入し、導入管部3bより処理ガスを供給して処理を開始する。

【0141】

この処理においてヒータ5は、処理に必要な温度に温度センサ8を介して管理される。

【0142】

ヒータ5が通電されて加熱を始めると、ヒータ5は高温になり、ヒータ5に含まれる銅などの金属原子がヒータ5から飛び出して石英管3の表面に付着する。

【0143】

しかし、この石英管3は、上記第1または第2の実施形態で詳述したような分析方法により確認された十分拡散係数が小さい材料で形成されている。そのため、石英管3の表面に付着した銅をはじめとする金属原子は容易には石英管3の内側に拡散することができない。そのため、石英管3の内側表面にまで拡散して到達できる金属原子はほとんどゼロに等しく、加熱処理時においても石英管3の内側は極めてクリーンな状態に保たれる。したがって、銅をはじめとする金属原子が熱処理中のウエハに付着しておこるコンタミネーションの問題は未然に防止さ

れる。

【 0 1 4 4 】

なお、本発明は、前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形実施が可能である。例えば、上記実施の形態では縦型の処理炉1が例示されているが、横型の処理炉であってもよい。また、被処理体としては、半導体ウエハ以外にも例えばLCD等であってもよい。

【 0 1 4 5 】

本発明によれば、高精度の分析方法で信頼性の高い拡散係数を求めることができる。また、高精度の分析方法で信頼性の高い拡散係数を求めることにより石英材料の品質を選定しているので、金属原子が拡散しにくい石英管などの半導体製造装置に用いる石英部材を得ることができる。

【 0 1 4 6 】

産業上の利用可能性

本発明に係る石英部材は、ガラス製造等の素材産業において生産され得る。製造された石英部材は、半導体製造装置の部品として使用され得る。したがって、半導体製造装置の製造産業において使用され得る。

【 0 1 4 7 】

また本発明に係る石英部材の製造方法は、ガラス製造等の素材産業において使用され得る。この製造方法により製造された石英部材は、半導体製造装置の部品として使用され得る。したがって、半導体製造装置の製造産業において使用され得る。

【 0 1 4 8 】

また、本発明に係る熱処理装置は、半導体製造装置の製造産業において製造され得る。製造された熱処理装置は、半導体製造産業において使用され得る。

【 0 1 4 9 】

また、本発明に係る分析方法は、ガラス製造等の素材産業において使用され得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図 1 は、本発明に係る分析方法のフローを示したフローチャートである。

【図 2】

図 2 は、本発明に係る分析方法を実施する様子を模式的に示した図である。

【図 3】

図 3 は、図 1 に示したものとは異なる、本発明に係る分析方法のフローを示したフローチャートである。

【図 4】

図 4 は、図 2 に示したものとは異なる、本発明に係る分析方法を実施する様子を模式的に示した図である。

【図 5】

図 5 は、本発明に係る分析方法の再現性検証実験の結果を示すグラフである。

【図 6】

図 6 A、図 6 B は、本発明に係る分析方法のクロスコンタミネーション検証実験およびその結果を示す図である。

【図 7】

図 7 は、本発明に係る分析方法を従来の分析方法と比較してその差異を示した図である。

【図 8】

図 8 は、製法による石英の分類とその石英の差異を示す図である。

【図 9】

図 9 は、本発明に係る石英管の製造方法のフローを示したフローチャートである。

【図 10】

図 10 は、図 9 の続図であって、本発明に係る石英管の製造方法のフローを示したフローチャートである。

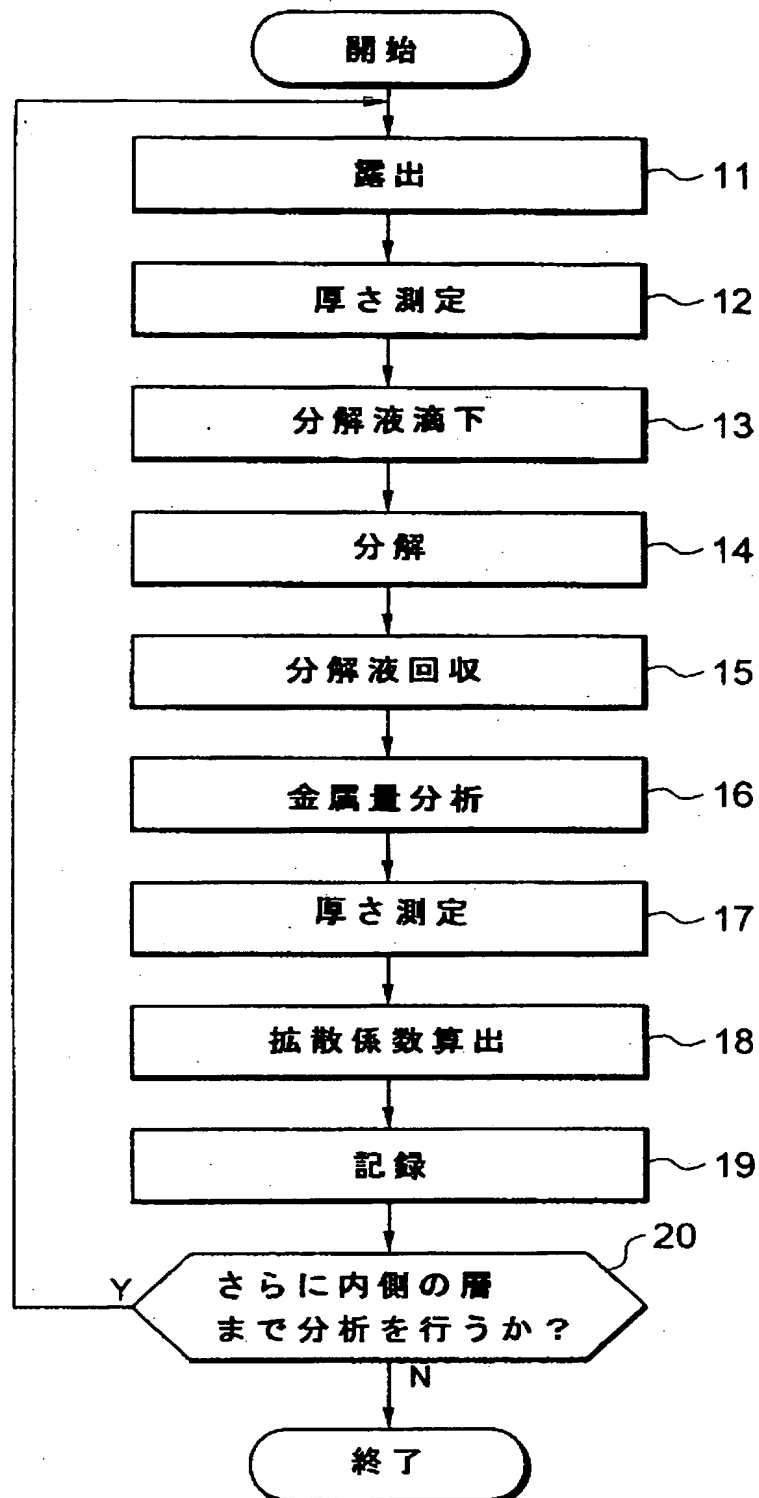
【図 11】

図 11 は、本発明の一実施例を示す熱処理装置の断面図である。

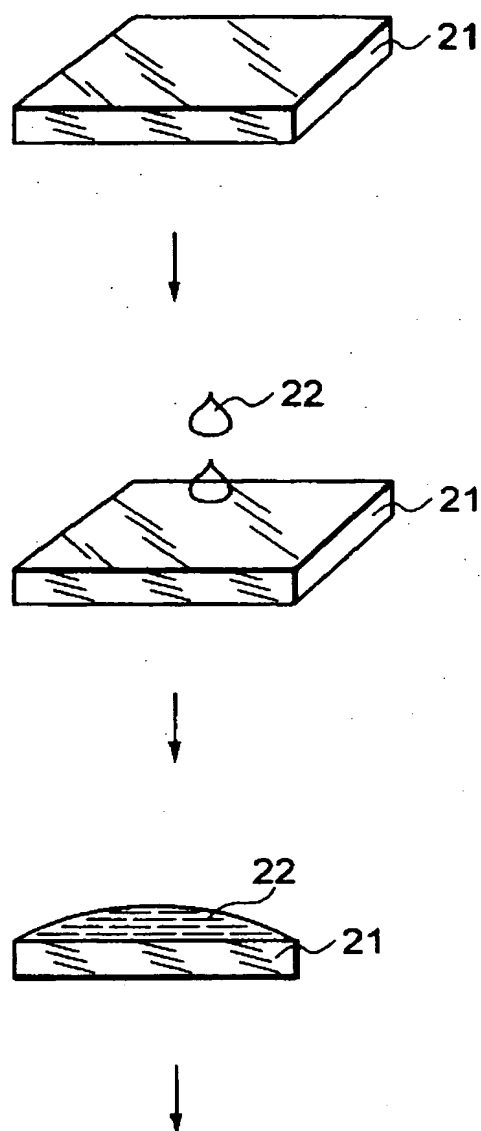
【図 12】

図 12 は、代表的な熱処理装置の垂直断面図である。

【図1】

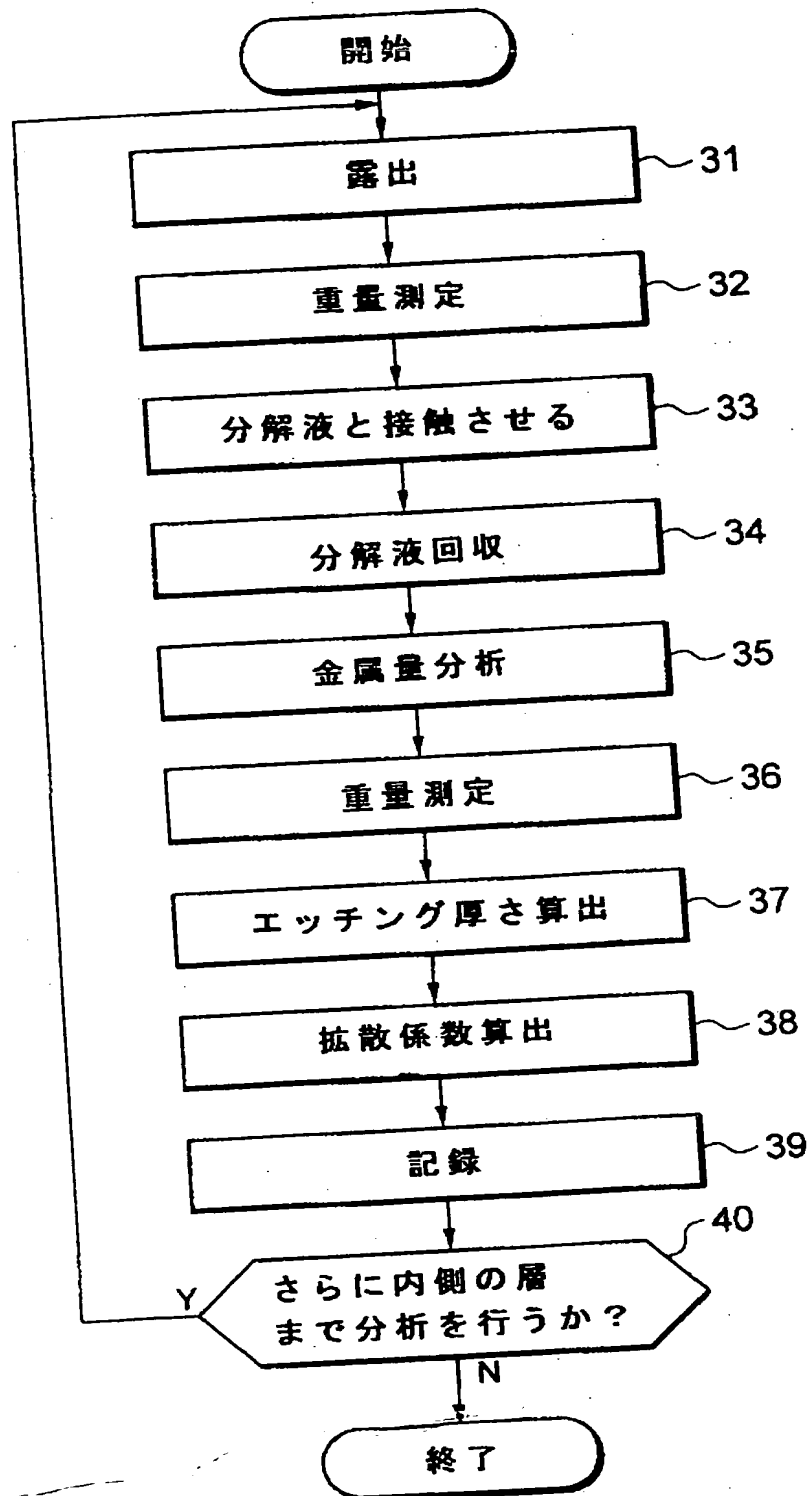


【 図 2 】

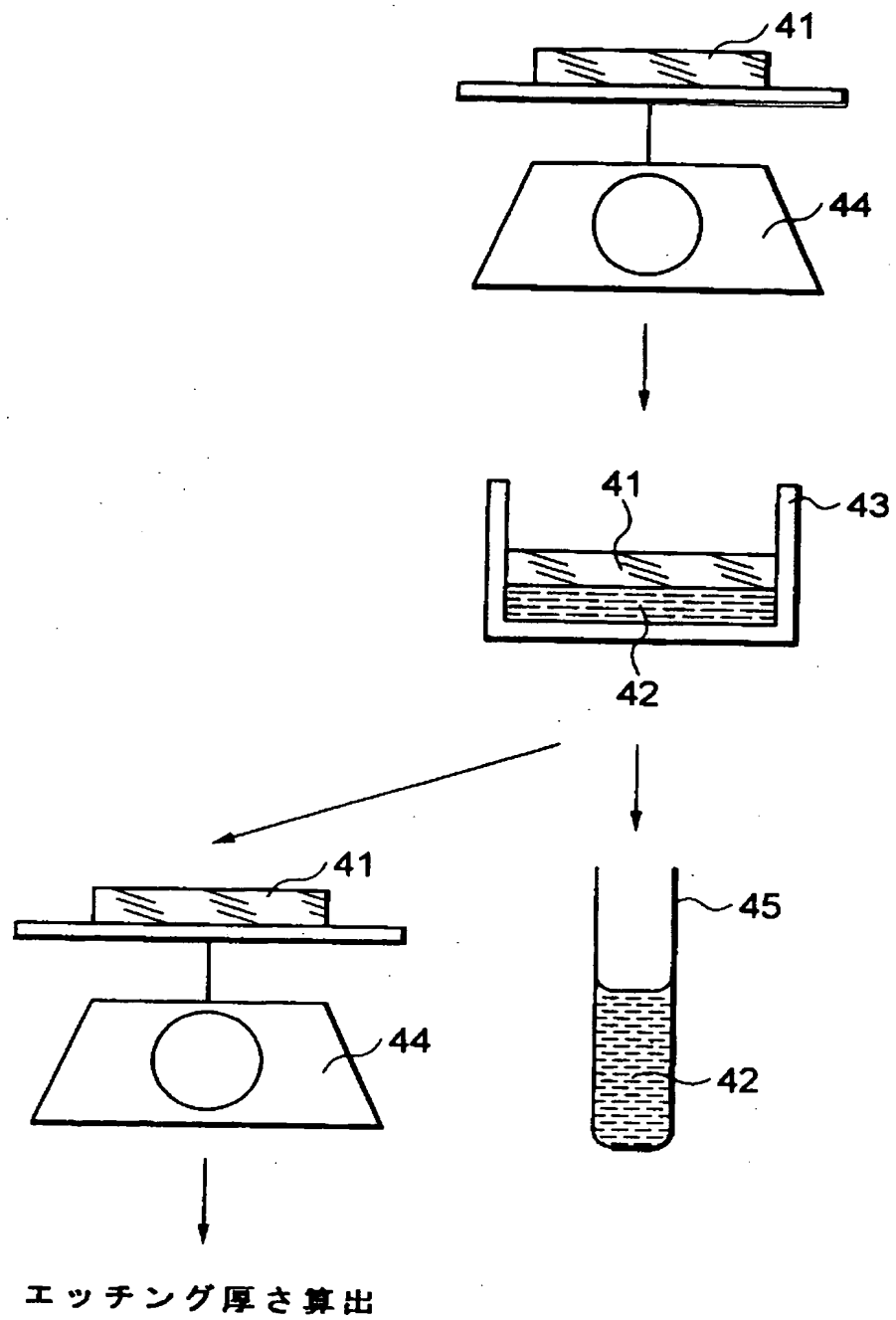


分解液回收

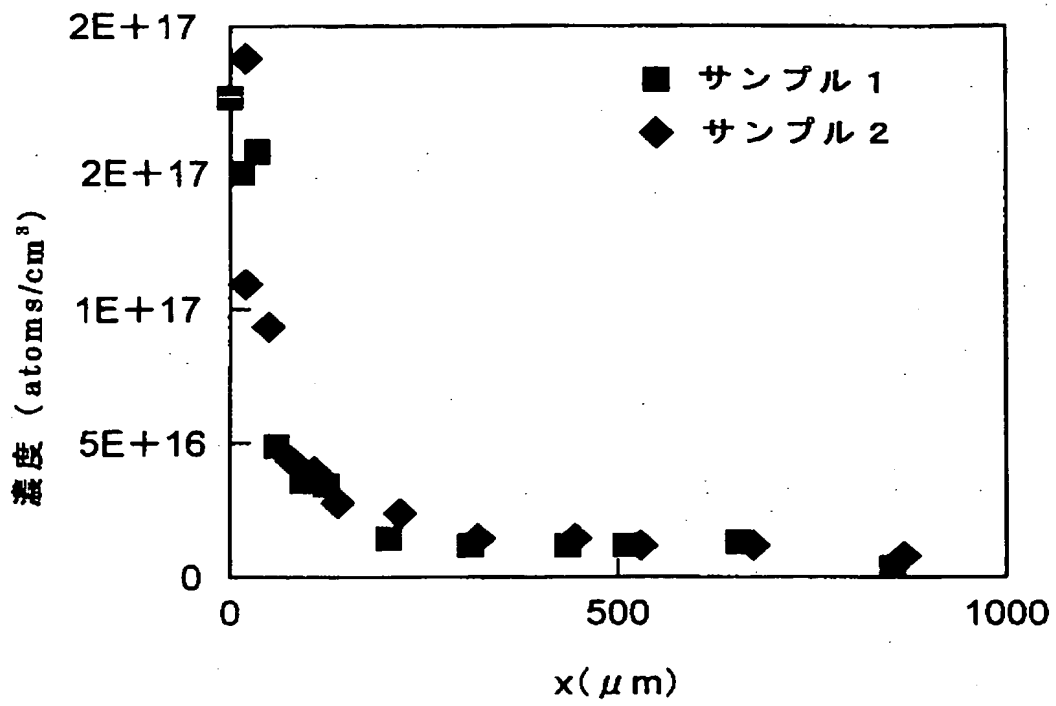
【図3】



【 図 4 】

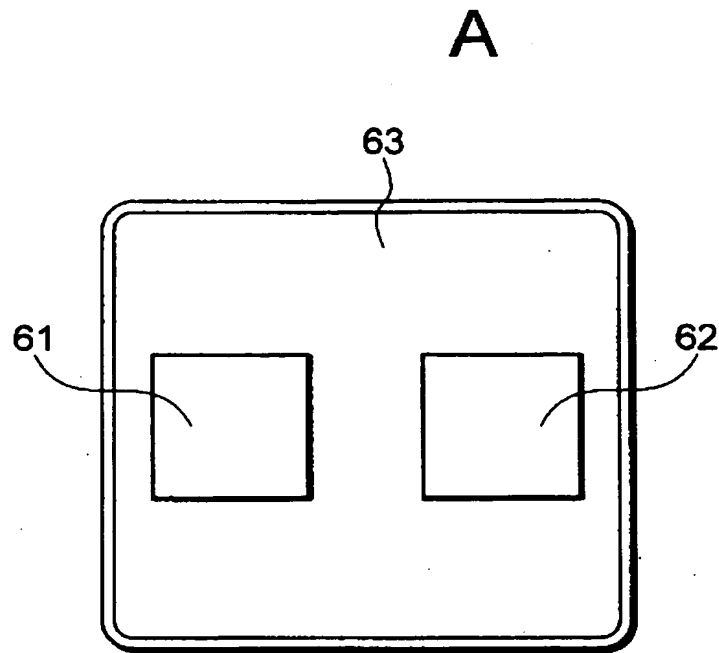


【 図 5 】





【 図 6 】



**B**

分解液の銅濃度

単位 : ng/g

強制汚染サンプル の各被分析層	バルク材の各 被分析層
100.04	検出されず
24.71	0.08
5.96	検出されず
2.27	0.09

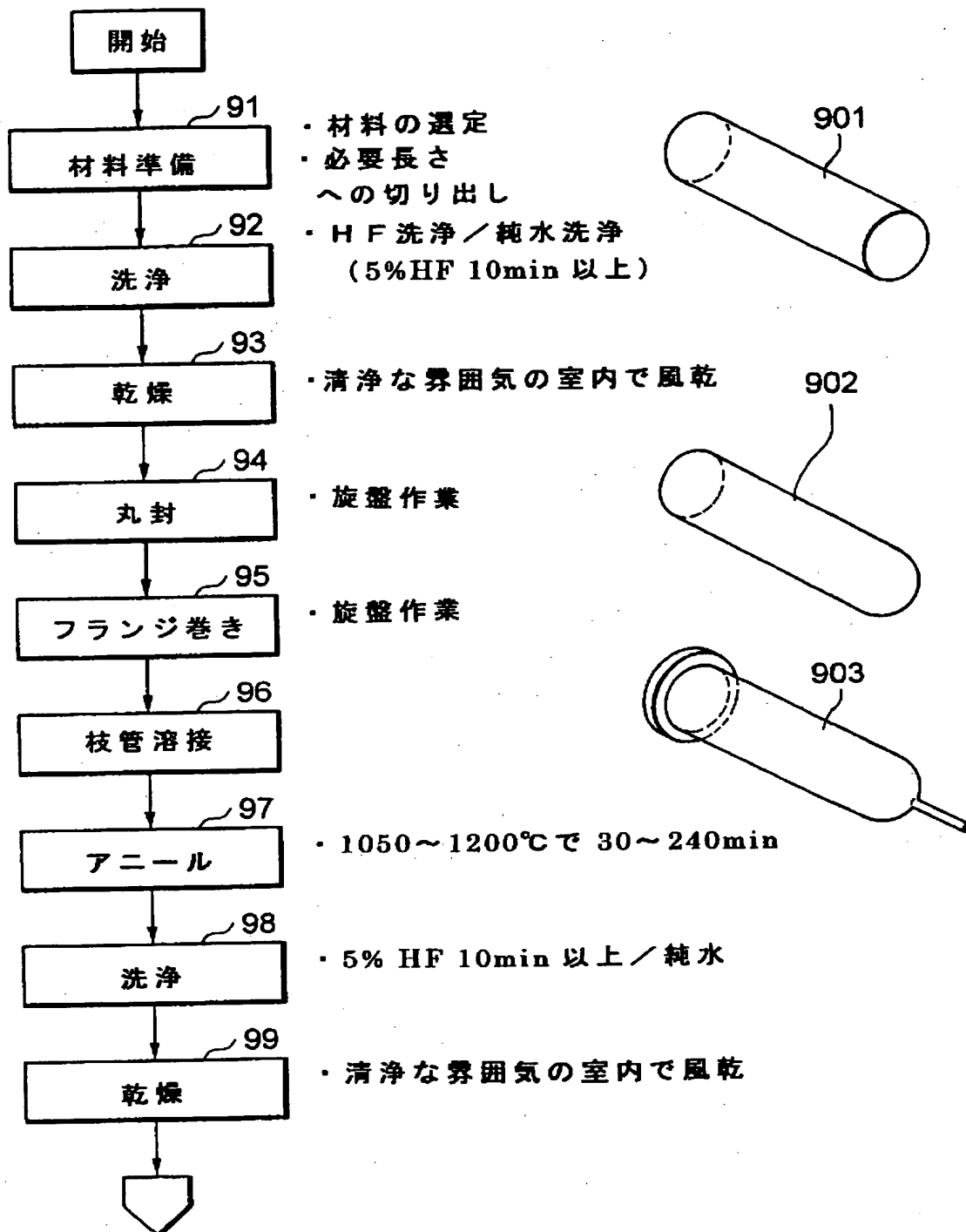
【 図 7 】

	SIMS	光学	本発明
深さ分解能	10nm	0.5mm	10 $\mu$ m
検出下限	4.8ng/g	10ng/g	2.8ng/g
分析深さ	<200 $\mu$ m	4mm	上限なし
クロス コンタミネーション	$\Delta$	$\odot$	$\odot$
再現性	$\Delta$	$\bigcirc$	$\odot$

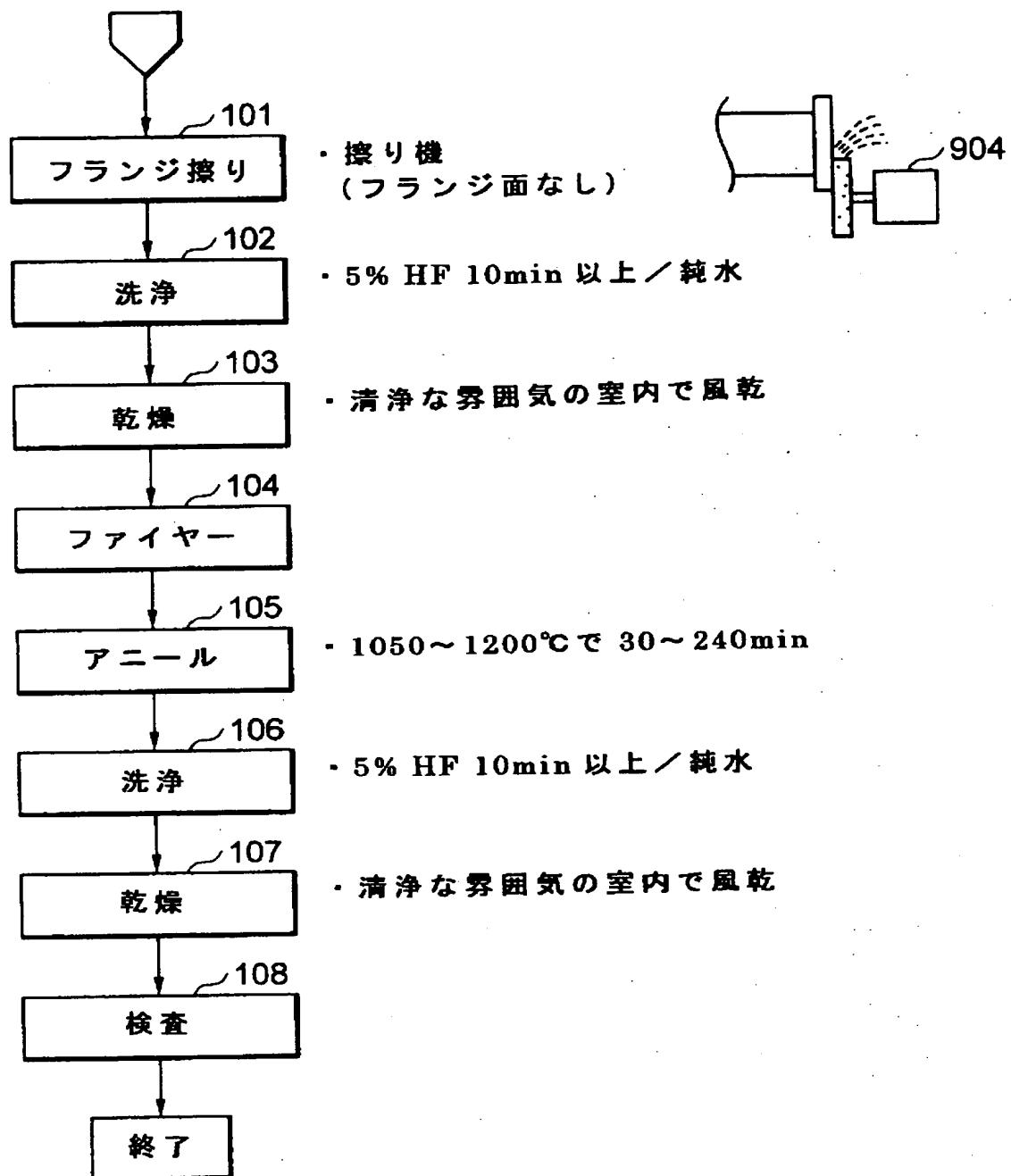
【 図 8 】

	熔融石英	
	電気熔融	火炎熔融
原料	水晶	水晶
ガラス化	電気炉	酸水素火炎熔融
OH量 ( $\mu$ g/g )	～ 10	100 ～ 300
金属量 ( $\mu$ g/g )	10 ～ 100	～ 100
用途	半導体	半導体

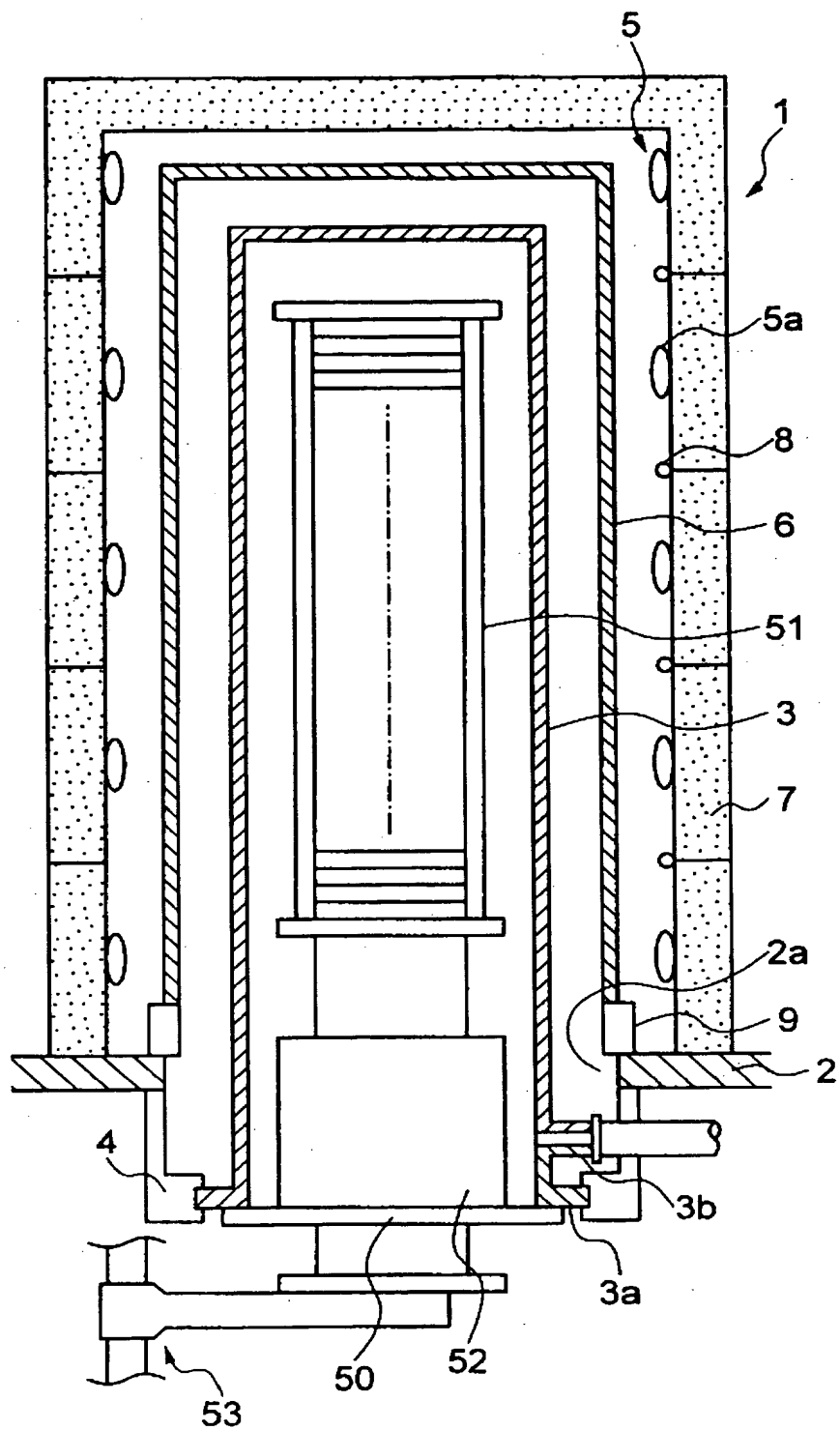
【 図 9 】



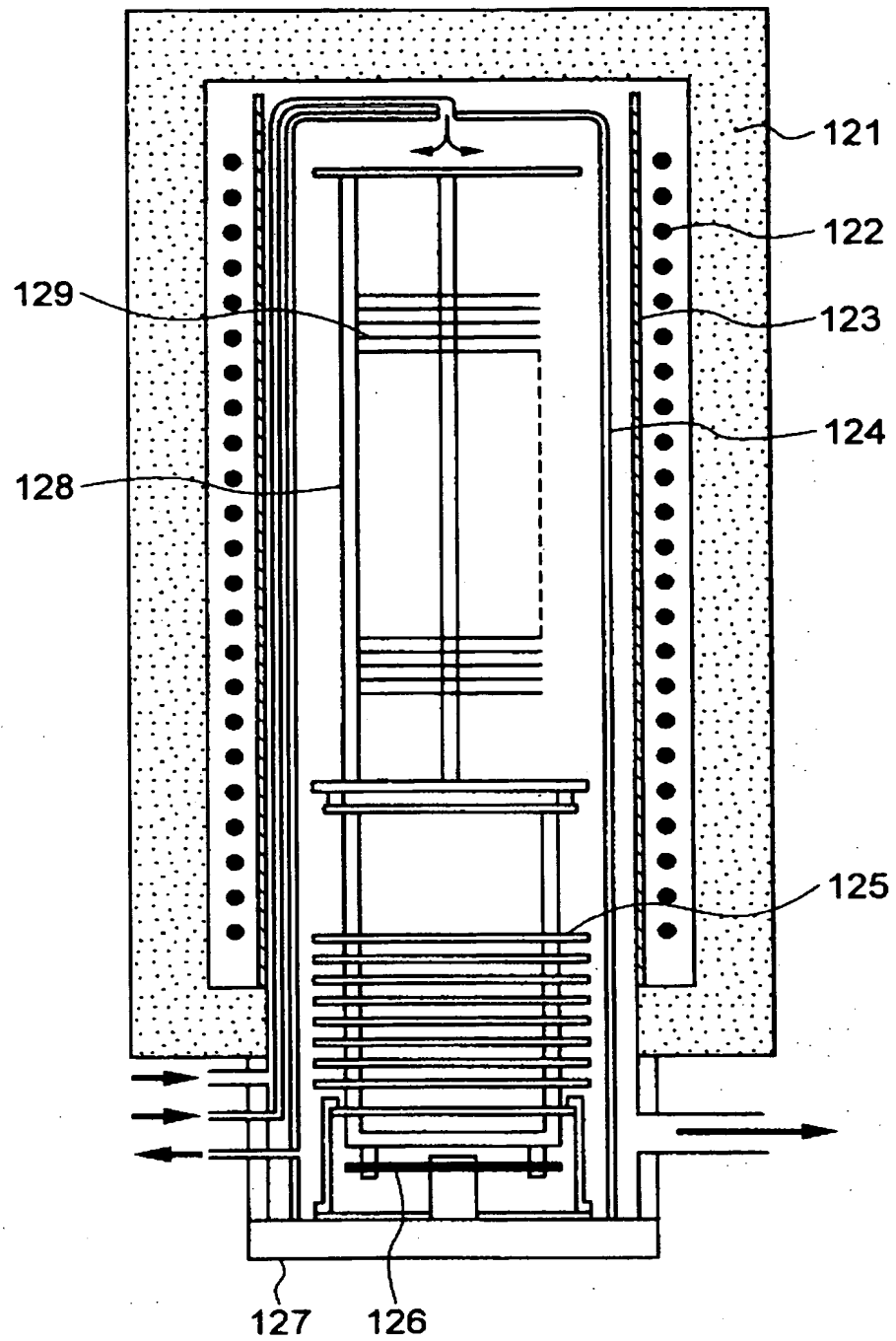
【図10】



【图 1 1】



【 図 1 2 】



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成13年12月26日(2001.12.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】(削除)

【請求項2】(補正後) 石英材料で形成されている半導体製造装置用の石英部材であって、

前記石英材料は、銅の拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下である金属拡散領域を深さ $200 \mu\text{m}$ 以上有し、

前記銅拡散係数は石英部材中の銅の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と

を具備する。

【請求項3】請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項4】請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項5】(補正後) 石英材料で形成されている半導体製造装置用の石英

部材であって、

前記石英材料は、銅の拡散係数  $D$  が  $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下である金属拡散領域を深さ  $200 \mu\text{m}$  以上有し、

前記銅拡散係数は石英部材中の銅の分析方法から求められ、その方法は、

石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する第3の工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、

前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向に拡散された銅の濃度分布を求める第6の工程と

を具備する。

【請求項6】請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項7】請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項8】請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と

を具備する。

【請求項9】請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、



前記分析方法における前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と

を具備する。

【請求項10】請求項8に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項11】請求項9に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項12】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記分離された分解物中の銅の量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項13】（補正後）請求項5に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、

前記分析方法における前記分離された分解物中の銅の量を分析する第3の工程は、

原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項14】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $60\mu\text{g/g}$ 以下の水酸基を含有する。

【請求項15】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $1050^{\circ}\text{C}$ ないし $1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理されている。

【請求項16】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材で

あって、 $2.2016$ ないし $2.2027 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する。

【請求項17】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、 $5 \text{ ng/g}$ 以下の銅含有率を有する。

【請求項18】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、電気熔融法によって形成されている。

【請求項19】（補正後）請求項2に記載の半導体製造装置用の石英部材であって、石英ガラス炉心管に用いる。

【請求項20】（削除）

【請求項21】（補正後）半導体製造装置用石英部材の製造方法であって、銅の拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を $200 \mu\text{m}$ 以上有するように石英材料を形成するステップと、

前記形成された石英材料を管状に成形するステップとを具備し、

前記銅拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と

を具備する。

【請求項22】（補正後）半導体製造装置用石英部材の製造方法であって、銅の拡散係数 $D$ が $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下の金属拡散領域を $200 \mu\text{m}$ 以上有するように石英材料を形成するステップと、

前記形成された石英材料を管状に成形するステップとを具備し、

前記銅拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する第3の工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料

との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、

前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向に拡散された銅の濃度分布を求める第6の工程と

を具備する。

【請求項23】（削除）

【請求項24】（補正後）熱処理装置であって、

上下方向に伸びた円筒状の熱処理空間を画定する本体と、

前記熱処理空間に配設され被処理基板を収容する石英管であって、銅の拡散係数  $D$  が  $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下の金属拡散領域を深さ  $200 \mu\text{m}$  以上有する石英材料で形成されているものと、

前記石英管の外表面を加熱するヒータと、

前記石英管内に気体を供給する気体供給系と、

複数の被処理基板を互いに水平に保った状態で前記石英管内に出し入れ可能に保持する保持手段とを具備し、

前記銅拡散係数は石英部材中の金属の分析方法により求められ、その方法は、石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、

前記分離された分解物中の金属量を分析する工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と

を具備する。

【請求項25】（補正後）熱処理装置であって、

上下方向に伸びた円筒状の熱処理空間を画定する本体と、

前記熱処理空間に配設され被処理基板を収容する石英管であって、銅の拡散係数  $D$  が  $5.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  以下の金属拡散領域を深さ  $200 \mu\text{m}$  以上有する石英材料で形成されているものと、

前記石英管の外表面を加熱するヒータと、

前記石英管内に気体を供給する気体供給系と、

複数の被処理基板を互いに水平に保った状態で前記石英管内に出し入れ可能に保持する保持手段とを具備し、

前記銅拡散係数は石英部材中の金属の分析方法から求められ、その方法は、

石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、

前記分離された分解物中の金属量を分析する第3の工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、

前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向に拡散された銅の濃度分布を求める第6の工程と

を具備する。

【請求項26】（補正後）拡散係数を求めるための石英部材中の銅の分析方法であって、

石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める工程と

を具備する。

【請求項27】（補正後）請求項26に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との厚さ変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項28】（補正後）請求項26に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記被分析層の体積を求める工程は、前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との重量変化から換算されて前記被分析層の体積が求められる。

【請求項29】（補正後）拡散係数を求めるための石英部材中の銅の分析方法であって、

石英試料中の所望深さにある被分析層を露出させる第1の工程と、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工程と、

前記分離された分解物中の銅の量を分析する第3の工程と、

前記被分析層の分解前の前記石英試料と前記分解物が分離された前記石英試料との体積変化から前記被分析層の体積を求める第4の工程と、

前記被分析層のさらに厚さ方向内側の被分析層を露出させる第5の工程と、

前記第2の工程から前記第5の工程を繰り返すことにより前記石英試料の厚さ方向に拡散された銅の濃度分布を求める第6の工程と

を具備する。

【請求項30】（補正後）請求項26に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記被分析層を露出させる工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項31】（補正後）請求項29に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記被分析層を露出させる第1および／または第5の工程は、前記石英試料の表面をフッ酸でエッチングする工程である。

【請求項32】（補正後）請求項26に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する工程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と、  
を具備する。

【請求項33】（補正後）請求項29に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、

前記被分析層を化学的に分解して前記石英試料から分解物を分離する第2の工

程は、

前記露出させられた被分析層の表面に分解液を滴下する工程と、

前記滴下された分解液を所定時間保持せしめて前記被分析層を分解する工程と

前記被分析層が分解されて含有される分解液を回収する工程と、

を具備する。

【請求項34】（補正後）請求項32に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項35】（補正後）請求項33に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記分解液は、フッ酸単独、または、硝酸、塩酸、硫酸、および、過酸化水素からなる群から選択される1もしくは2以上とフッ酸との混合液である。

【請求項36】（補正後）請求項26に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記分離された分解物中の銅の量を分析する工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

【請求項37】（補正後）請求項29に記載の石英部材中の銅の分析方法であって、前記分離された分解物中の銅の量を分析する第3の工程は、原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、または、誘導結合プラズマ質量分析法により行なわれる。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. of Application No  
PCT/JP 00/09381A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C30B35/00 C03B20/00 C30B31/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C30B C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 18 001 A (HERAEUS QUARZGLAS ;SHINETSU QUARTZ PROD (JP)) 28 October 1999 (1999-10-28)	1,14,15, 17-20
Y	note(3) to table 3 page 3, line 59 - line 68; claims 1,4,5; table 1	2,6,23, 26
Y	EP 0 691 423 A (SHIN ETSU QUARTZ CO LTD ;SHINETSU HANDOTAI KK (JP)) 10 January 1996 (1996-01-10)	2,6,26
A	page 7, line 11 - line 29	26,29
Y	US 5 749 723 A (OKASE WATARU) 12 May 1998 (1998-05-12) column 2, line 14 - line 45; figure 1	23
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 July 2001

Date of mailing of the international search report

01/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Cook, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. of Application No.  
 PCT/JP 00/09381

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RUSH: "Tolerances dimensional parameters and care of clear fused quartz furnace tubes" SOLID STATE TECHNOLOGY., vol. 30, no. 8, 1987, pages 55-57, XP002166942 COWAN PUBL.CORP. WASHINGTON., US ISSN: 0038-111X table II	1,19
A	US 5 968 259 A (MIYAZAWA HIROYUKI ET AL) 19 October 1999 (1999-10-19) column 2, line 52 - line 65	2
A	SCHMIDT: "furnace contamination and its remedies" SOLID STATE TECHNOLOGY., vol. 26, no. 6, 1983, pages 147-151, XP002166943 COWAN PUBL.CORP. WASHINGTON., US ISSN: 0038-111X page 149	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/JP 00/09381

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19918001	A	28-10-1999	JP 11302026 A	02-11-1999
EP 0691423	A	10-01-1996	DE 69508473 D	29-04-1999
			DE 69508473 T	28-10-1999
			JP 8073293 A	19-03-1996
			US 5609682 A	11-03-1997
			US 5730800 A	24-03-1998
US 5749723	A	12-05-1998	JP 8008203 A	12-01-1996
US 5968259	A	19-10-1999	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
G 0 1 N 21/31	6 1 0	G 0 1 N 21/31	6 1 0 Z
21/73		21/73	
27/62		27/62	V
(72) 発明者 棚橋 隆司			
神奈川県津久井郡城山町町屋 1-2-41			
東京エレクトロン東北株式会社内			
Fターム (参考) 2G043 AA01 BA01 CA05 DA02 EA08			
2G059 AA01 BB08 BB16 CC03 DD03			
EE01			
4G014 AH00			
4G059 AA08 AB01 AB09 AB11 AC19			
AC20 BB14 BB16			